

#7
Priority Review
10/24/99

PCT/JP99/05003

日 本 国 特 許 庁

EKV

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

08.10.99
REC'D 26 NOV 1999

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年 9月14日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第259854号

出 願 人

Applicant(s):

イビデン株式会社

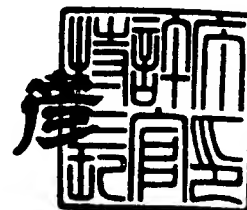
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年11月12日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特平11-3077928

【書類名】 特許願

【整理番号】 PJ014079

【提出日】 平成10年 9月14日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 C25D 5/00
H05K 1/00

【発明の名称】 電気めっき方法、電気めっきによる回路板及びプリント
配線板の製造方法、並びに銅被膜からなる回路を有する
回路板及び銅被膜からなる配線を有するプリント配線板

【請求項の数】 13

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県津島市天王通り3丁目39番地

【氏名】 沖 猛雄

【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1の1 イビデン株式会社
大垣北工場内

【氏名】 中井 通

【特許出願人】

【識別番号】 000000158

【氏名又は名称】 イビデン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100059258

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 暁秀

【選任した代理人】

【識別番号】 100072051

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 興作

【選任した代理人】

【識別番号】 100098383

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 純子

【選任した代理人】

【識別番号】 100101096

【弁理士】

【氏名又は名称】 徳永 博

【選任した代理人】

【識別番号】 100100125

【弁理士】

【氏名又は名称】 高見 和明

【選任した代理人】

【識別番号】 100073313

【弁理士】

【氏名又は名称】 梅本 政夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100097504

【弁理士】

【氏名又は名称】 青木 純雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100102886

【弁理士】

【氏名又は名称】 中谷 光夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100107227

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤谷 史朗

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015093

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9704473

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電気めっき方法、電気めっきによる回路板及びプリント配線板の製造方法、並びに銅被膜からなる回路を有する回路板及び銅被膜からなる配線を有するプリント配線板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性を有する被めっき面に対して、電気めっきを施すにあたり、前記被めっき面をカソードとし、めっき被着金属をアノードとし、前記アノードとカソード間の電圧を一定にしつつ、断続的に電気めっきを行うことを特徴とする電気めっき方法。

【請求項 2】 前記断続的な電気めっきは、カソードおよびアノード間電圧の印加および中断を交互に繰り返して行うものであり、印加時間／中断時間が、 $0.01 \sim 100$ であり、印加時間が 10 秒以下かつ中断時間が 1×10^{-12} 秒以上である請求項 1 に記載の電気めっき方法。

【請求項 3】 基体上に導体回路を有する回路板を電気めっきにより製造するにあたり、導電性を有する導体回路形成面をカソードとし、めっき被着金属をアノードとし、前記アノードとカソード間の電圧を一定にしつつ、断続的に電気めっきを行うことを特徴とする回路板の製造方法。

【請求項 4】 前記断続的な電気めっきは、カソードおよびアノード間電圧の印加および中断を交互に繰り返して行うものであり、印加時間／中断時間が、 $0.01 \sim 100$ であり、印加時間が 10 秒以下かつ中断時間が 1×10^{-12} 秒以上である請求項 3 に記載の回路板の製造方法。

【請求項 5】 基板上に形成された導電層にレジストを配設した後、電気めっきを施し、レジストを剥離した後にエッチングして前記導電層を除去することによって、導体配線を形成するプリント配線板の製造方法において、前記導電層をカソードとし、めっき被着金属をアノードとし、前記アノードとカソード間の電圧を一定にしつつ、断続的に電気めっきを行うことを特徴とするプリント配線板の製造方法。

【請求項 6】 導体配線形成基板に層間樹脂絶縁層を設け、この層間樹脂絶縁層にバイアホール形成用の開口を形成し、さらに、この層間樹脂絶縁層上に無電

解めっき層を形成し、この上にレジストを配設した後に、電気めっきを施し、レジストを剥離したのちにエッチングして無電解めっき層を除去することによって、導体配線およびバイアホールを形成するプリント配線板の製造方法において、前記無電解めっき層をカソードとし、めっき被着金属をアノードとし、前記アノードとカソード間の電圧を一定にしつつ、断続的に電気めっきを行うことを特徴とするプリント配線板の製造方法。

【請求項 7】 前記層間樹脂絶縁層は、その表面に金属層が形成されてなる請求項 6 に記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項 8】 前記断続的な電気めっきは、カソードおよびアノード間電圧の印加および中断を交互に繰り返して行うものであり、印加時間／中断時間が、 $0.01 \sim 100$ であり、印加時間が 10 秒以下かつ中断時間が 1×10^{-12} 秒以上である請求項 5、6 または 7 に記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項 9】 基体上に銅被膜からなる回路を有する回路板であって、前記銅被膜の特性は、

- (a) その結晶性が、銅の (3 3 1) 面の X 線回折による半値幅が、 0.3 deg 未満であり、
- (b) 前記基体表面全体にわたって測定した前記銅被膜の厚さばらつき（最大厚さ－最小厚さ）／厚さの平均）が 0.4 以下であることを特徴とする回路板。

【請求項 10】 前記銅被膜の特性は、伸び率が 7 % 以上である請求項 9 に記載の回路板。

【請求項 11】 基板上に銅被膜からなる配線を有するプリント配線板において、前記銅被膜の特性は、

- (a) その結晶性が、銅の (3 3 1) 面の X 線回折による半値幅が、 0.3 deg 未満であり、
- (b) 前記基体表面全体にわたって測定した前記銅被膜の厚さのばらつき（最大厚さ－最小厚さ）／厚さの平均）が 0.4 以下であることを特徴とするプリント配線板。

【請求項 12】 導体配線形成基板に層間樹脂絶縁層が形成され、さらにこの層間樹脂絶縁層上に銅被膜からなる導体配線が設けられ、この層間樹脂絶縁層に

設けたバイアホールにより、前記導体配線同士が接続されたプリント配線板において、

前記銅被膜の特性は、

(a) その結晶性が、銅の(331)面のX線回折による半値幅が、0.3 deg.未満であり、

(b) 前記基体表面全体にわたって測定した前記銅被膜の厚さばらつき(最大厚さ-最小厚さ)/厚さの平均)が0.4以下であることを特徴とするプリント配線板。

【請求項13】 前記銅被膜の特性は、伸び率が7%以上である請求項11または12に記載のプリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、電気めっき方法、電気めっきによるプリント配線板や半導体素子などの回路板の製造方法並びにこれらの方法によって製造した銅被膜を有する回路板及びプリント配線板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

プリント配線板に導体回路を形成する方法としては、例えば、絶縁基板上に薄付けの無電解Cuめっき層を形成し、この上にレジストを配設した後に、厚付けの電気Cuめっき層を形成し、レジストを剥離したのちにエッチングして薄付けの無電解Cuめっき層を除去することによって導体回路を形成する、いわゆるセミアデティブ法がある。

【0003】

上記方法において行う電気Cuめっき層を、一般的な電気めっき法である直流電解法(DCめっき法)を用いて被めっき面に形成した場合、通常は、被めっき面の中央部に比べて端縁部に電流が集中しやすく、その結果、図6に示すように、被めっき面の中央部側のめっき厚み t_1 に比べて端縁部側のめっき厚み t_2 の方が厚くなり、電気Cuめっき層の厚みは不均一になる傾向がある。

【0004】

そして、上記被めっき面は、実際の製造では、プリント配線板の多数個を一体化した状態の大面积（具体的には、255 ～510 mm角の範囲の面積のものが一般的であり、最大で1020mm角程度の面積のものもある。）をもつ基板（ワークサイズ基板）の表面であるため、上記傾向は特に顕著になる。

【0005】

ところで、近年においては、電子機器の高機能化、小型化へのニーズの高まり、LSIの集積度の進展、部品の小型化、実装方式の変化により、プリント配線板においても、高密度配線に対する要求が高まりつつあり、これに伴って、3層以上の導体層を積層した、いわゆる多層プリント配線板の開発が広く行われている。

【0006】

そのため、多層プリント配線板を製造する場合に、上述したように導体回路を形成する電気Cuめっき層の厚みが不均一であると、図7に示すように、プリント配線板の中央部側の導体層間の絶縁間隔 t_3 に比べて、端縁部側の導体層間の絶縁間隔 t_4 の方が薄くなり、プリント配線板のすべての部位で確実な絶縁性を得ようとすると、導体層間に位置する絶縁層101bの厚みを厚く形成せざるをえなくなり、これは高密度配線を行う上で好ましくない。

【0007】

また、直流電解によって形成したCuめっき層は、均一なつきまわり性を得るための有機系添加剤を加えるため、めっきの結晶性が低下してしまう。加えて、めっき内に存在する残留応力もかなり大きく、めっき層に亀裂等の欠陥が生じやすく、さらに、伸び率が低く、抗張力も高くなる傾向があることから、プリント配線板を製造するに際し、残留応力を低減するためのアニーリング処理工程が不可欠であった。

【0008】

また、Cuめっき層の厚みの均一化を図るための手段としては、電気めっきを行わずに無電解めっきのみによって厚付けCuめっき層を形成する方法も提案されている。

【0009】

しかしながら、無電解めっき法によって形成した厚付けCuめっき層は、めっき皮膜中に添加剤などの多くの不純物が不可避免的に混入し、展延性に劣る。このため、無電解めっき法によって厚付けCuめっき層を形成した場合には、配線や接続の信頼性が十分に得られず、これらについて高い信頼性を得るには、やはり上記アニーリング処理工程が必要不可欠である。

【0010】

このため、このような問題を解決すべく定電流パルス電解法によって厚付けCuめっき層を形成する方法が提案されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

定電流パルス電解法は、電流を一定に制御する方法であり、その代表的な電流波形が矩形波である。

【0012】

さらに大別すると、カソード電流の供給（オン）及び中断（オフ）を交互に繰り返すことによって形成する矩形波パルスを用いて電流を制御する方法（PCめっき法）と、カソード電流の供給及びアノード電流の供給を交互に反転させて繰り返すことによって形成する周期的逆転波を用いて電流を制御する方法（PRめっき法）とがあり、いずれも直流電解法に比べて非定常拡散層の厚さを薄くできるため、平滑なめっき面が得られ、加えて、高いパルス電流密度（高過電圧）でめっきすることができるので、核発生が促進されて結晶粒が微細化し、結晶性に優れためっき層の形成が可能になる。

【0013】

しかしながら、Cuめっき層をPCめっき法で形成した場合には、Cuめっき層の厚みは、直流めっき法に比べれば均一化が図れるものの、目標とする均一厚みのレベルには至らない（図4参照）。

【0014】

一方、Cuめっき層をPRめっき法で形成したCuめっき層は、PCめっき法で形成したものに比べると、その厚みの均一化がさらに図れるものの、目標とする均

一厚みのレベルには達しておらず、これに加えて、PRめっき法でめっきを行う場合には、高価な電源装置を用いなければならないという問題があった。

【0015】

このため、本発明者が高価な電源装置を用いることなく、大面積の基材表面に、無電解めっき法に比べて不純物の混入が少ないめっき皮膜を均一厚さで形成できる電気めっき法を鋭意検討したところ、アノード・カソード間電圧の印加及び中断を交互に繰り返すことによって発生する矩形波パルスを用いた電気めっき法（以下「定電圧パルスめっき法」という。）を用いれば、結晶性及び均一電着性に優れた厚付けのCuめっき層を形成できることを見出した。

【0016】

また、この定電圧パルスめっき法は、安価な電源、例えば通常の直流電源を用い、出力側に電圧を印加・中断を行うための切替スイッチのオン・オフを繰り返し行うユニットを付加するだけで簡単に行えることも同時に見出した。

さらに、この定電圧パルスめっき法は、プリント配線板の製造のみならず、半導体素子を始めとして、各種回路板の製造に応用できることも合わせて知見した。

【0017】

この発明の目的は、定電圧パルスめっき法によって、設備のコストを低く抑制し、被めっき面に、結晶性及び均一電着性に優れた電気めっき膜を設けることにある。

【0018】

尚、パルス電気めっき法によって導体を形成するための従来技術としては、例えば、藤波らが、表面技術、48〔6〕p.86-87(1997)の「PR電解法によるピアフィリングの形成」のところで開示したPR電解法があるが、この従来技術は、電流を一定に制御するめっき法であり、電圧を制御する方法である定電圧パルスめっき法によって、電気めっきを行うものではない。

【0019】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、以下の発明を提案する。

①導電性を有する被めっき面に対して、電気めっきを施すにあたり、前記被めっき面をカソードとし、めっき被着金属をアノードとし、前記アノードとカソード間の電圧を一定にしつつ、断続的に電気めっきを行うことを特徴とする電気めっき方法。

【0020】

②基体上に導体回路を有する回路板を電気めっきにより製造するにあたり、導電性を有する導体回路形成面をカソードとし、めっき被着金属をアノードとし、前記アノードとカソード間の電圧を一定にしつつ、断続的に電気めっきを行うことを特徴とする回路板の製造方法。

前記回路には、パターン状の導体配線の他に電極や実装パッドなども含む。

【0021】

③基体上に形成された導電層にレジストを配設した後、電気めっきを施し、レジストを剥離した後にエッチングして前記導電層を除去することによって、導体配線を形成するプリント配線板の製造方法において、

前記導電層をカソードとし、めっき被着金属をアノードとし、前記アノードとカソード間の電圧を一定にしつつ、断続的に電気めっきを行うことを特徴とするプリント配線板の製造方法。

【0022】

④導体配線形成基板に層間樹脂絶縁層を設け、この層間樹脂絶縁層にバイアホール形成用の開口を形成し、さらに、この層間樹脂絶縁層上に無電解めっき層を形成し、この上にレジストを配設した後に、電気めっきを施し、レジストを剥離したのちにエッチングして無電解めっき層を除去することによって、導体配線およびバイアホールを形成するプリント配線板の製造方法において、前記無電解めっき層をカソードとし、めっき被着金属をアノードとし、前記アノードとカソード間の電圧を一定にしつつ、断続的に電気めっきを行うことを特徴とするプリント配線板の製造方法。

なお、この方法では層間樹脂絶縁層の表面に金属層が形成されていてもよい。

【0023】

⑤上記②の方法によって形成された銅被膜からなる回路を有する回路板であっ

て、

前記銅皮膜の特性は、

- (a) その結晶性が、銅の(3 3 1)面のX線回折による半値幅が、0.3 deg . 未満であり、
- (b) 前記基体表面全体にわたって測定した前記銅被膜(電気めっき層)の厚さのばらつき(最大厚さ-最小厚さ)/厚さの平均)が0.4以下であることを特徴とする回路板。

【0024】

⑥上記③の方法によって形成された銅被膜からなる配線を有するプリント配線板において、前記銅皮膜の特性は、

- (a) その結晶性が、銅の(3 3 1)面のX線回折による半値幅が、0.3 deg . 未満であり、
- (b) 前記基体表面全体にわたって測定した前記めっき層のめっき厚さのばらつき(最大厚さ-最小厚さ)/厚さの平均)が0.4以下であることを特徴とするプリント配線板。

【0025】

⑦上記④の方法によって形成されてなり、導体配線形成基板に層間樹脂絶縁層が形成され、さらにこの層間樹脂絶縁層上に銅被膜からなる導体配線が設けられ、この層間樹脂絶縁層に設けたバイアホールにより、前記導体配線同士が接続されたプリント配線板において、

前記銅皮膜の特性は、

- (a) その結晶性が、銅の(3 3 1)面のX線回折による半値幅が、0.3 deg . 未満であり、
 - (b) 前記基体表面全体にわたって測定した前記銅被膜(電気めっき層)の厚さのばらつき(最大厚さ-最小厚さ)/厚さの平均)が0.4以下であることを特徴とするプリント配線板。
- ことを特徴とするプリント配線板。

【0026】

本発明は、半導体装置やプリント配線板の導体配線などを形成するための方法

であり、被めっき面をカソード、めっき被着金属をアノードとし、アノードとカソードとの間の電圧を一定として、めっき金属イオンが存在するめっき液中にて断続的な電気めっきを行うものである。

【0027】

このような断続的な電気めっきにより、めっき厚さが均一になる。この理由は、めっき付着量が多くなる傾向のある被めっき面の端縁部やバイアホールの孔の周りの部分では、めっき膜がアノード側に瞬間的に流れるスパイク電流によって優先的に溶解する一方、めっき付着量が少なくなる傾向のある被めっき面の中央部やバイアホールの孔の内部の部分には、カソード側に瞬間的に流れるスパイク電流によって他の部分と同様にめっきが析出する結果として、優れた均一電着性が得られるものと考えられる。

【0028】

また、断続的な電気めっきにより、めっき膜の結晶性が高くなる。この理由は、電圧印加の中断により、被めっき面の界面近傍の金属イオンが拡散してその濃度が常に一定となり、析出しためっき膜の結晶格子に欠陥が生じないため結晶性が高くなるものと推定される。

【0029】

本発明の定電圧パルスめっき法では、めっき膜の厚さを一定にすることができるため、半導体素子、プリント配線板などの回路板の導体配線の厚さを一定にすることが可能である。このため、インピーダンスを整合しやすく、また、層間樹脂絶縁層の膜厚を均一にできるため、層間絶縁性に優れる。さらに、結晶性に優れ、伸び率も高いために、めっき残留応力が低くなり、微細パターンでも剥がれにくくなる。このため、配線の接続信頼性に優れるのである。

【0030】

本発明において、前記断続的な電気めっきは、カソードおよびアノード間電圧の印加および中断を交互に繰り返して行うものであり、印加時間／中断時間が、 $0.01 \sim 100$ であり、印加時間が 10 秒以下かつ中断時間が 1×10^{-12} 秒以上であることが望ましい。印加時間が 10 秒を越えると、通常の直流電気めっきと同様、膜厚が不均一となり、また中断時間が 1×10^{-12} 秒未満では、金属

イオンの拡散が不十分であり、結晶性が低下してしまうからである。印加時間／中断時間は、0.1～1.0が最適である。

【0031】

本発明の電気めっきは、銅めっき、ニッケルめっき、コバルトめっき、スズめっき、金めっきが望ましい。

【0032】

銅めっき液としては、硫酸と硫酸銅の水溶液を使用することが望ましい。また、ニッケルめっき液としては、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、ほう酸の水溶液を使用できる。さらに、コバルトめっきとしては、塩化コバルト、塩基性炭酸コバルト、亜リン酸の水溶液を使用できる。スズめっき液としては、塩化スズの水溶液を使用できる。また、金めっきとしては、塩化金、シアン化金カリウムからなる水溶液を使用できる。

電気めっき液には、光沢剤などの添加剤を加える必要がないため、めっき被膜の結晶性に優れる。

【0033】

アノードであるめっき被着金属としては、ボール状、柱状のものなどを使用することができる。

【0034】

本発明の回路板の製造方法について説明する。

回路板の基体は、金属、半導体、樹脂、セラミック基板を使用することができる。

【0035】

この基体の表面を電気めっきできるように導電化する。樹脂基板やセラミック基板の場合の導電化の方法としては、無電解めっき膜やスパッタリングにより金属膜を設ける。あるいは樹脂中に金属コロイドや金属粉を混入させておく方法でもよい。

【0036】

このように表面を導電化した基体に必要に応じてレジストを設ける。レジストから露出した導電化面にめっきが被着する。

この基体を電気めっき液中に浸漬し、基体をカソード、めっき被着金属をアノードとして、断続的に電気めっきするのである。

【0037】

本発明において、回路板を特にプリント配線板とした場合の製造方法について説明する。

【0038】

基板としては、樹脂またはセラミック基板などの絶縁基板を使用することができる。

樹脂基板としては、繊維質基材に熱硬化性樹脂、または熱可塑性樹脂もしくは熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂の複合体を含浸させたプリプレグを積層した絶縁基板、あるいはこのようなプリプレグと銅箔を載置し、これを加熱プレスした、銅張積層板を使用することができる。

【0039】

前記繊維質基材としては、ガラスクロス、アラミド繊維布などを使用することができる。

この絶縁基板上にPd触媒などの無電解めっき触媒を付与し、無電解めっき層を形成する。銅張積層板を使用する場合は、銅箔がそのままカソードとして使用できる。

【0040】

この上にめっきレジストを配設する。めっきレジストは、感光性ドライフィルムを貼付した後、露光、現像処理により形成する方法や、液状レジストを塗布した後に、露光、現像処理により形成する方法がある。

【0041】

このめっきレジストから露出した無電解めっき層などの導電層をカソードとし、めっき被着金属をアノードとして断続的に電気めっきを施して、導体配線を設ける。

【0042】

ついで、めっきレジストを剥離した後にエッチングして無電解めっき層などの導電層をエッチング液によって除去し、導体配線を形成する。

【0043】

エッチング液は、硫酸-過酸化水素、塩化第二鉄、塩化第二銅、過硫酸アンモニウムなどの水溶液を使用できる。

【0044】

多層化したプリント配線板を製造する場合は以下の方法による。

導体配線形成基板に層間樹脂絶縁層を設け、この層間樹脂絶縁層にバイアホール形成用の開口を形成する。開口は、露光、現像処理、またはレーザー光を照射することにより設ける。

【0045】

層間樹脂絶縁層としては、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の一部を感光化した樹脂、あるいはこれらの複合樹脂を採用できる。

層間樹脂絶縁層は、未硬化の樹脂を塗布して形成してもよく、また、未硬化の樹脂フィルムを熱圧着して形成してもよい。さらに、未硬化の樹脂フィルムの片面に銅箔などの金属層が形成された樹脂フィルムを貼付してもよい。このような樹脂フィルムを使用する場合は、バイアホール形成部分の金属層をエッチングした後、レーザー光を照射して開口を設ける。

【0046】

金属層が形成された樹脂フィルムとしては、樹脂付き銅箔などを使用できる。

前記層間樹脂絶縁層としては、無電解めっき用接着剤層を使用できる。この無電解めっき用接着剤は、硬化処理された酸あるいは酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子が、酸あるいは酸化剤に難溶性の未硬化の耐熱性樹脂中に分散されてなるものが最適である。酸、酸化剤で処理することにより、耐熱性樹脂粒子が溶解除去されて、表面に蛸つぼ状のアンカーからなる粗化面を形成できるからである。

【0047】

上記無電解めっき用接着剤において、特に硬化処理された前記耐熱性樹脂粒子としては、①平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末、②平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末を凝集させた凝集粒子、③平均粒径が $2\sim 10\mu\text{m}$ の耐熱性粉末樹脂粉末と平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末との混合物、④平均粒径が $2\sim 10\mu\text{m}$ の耐熱性樹脂粉末の表面に平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末また

は無機粉末のいずれか少なくとも1種を付着させてなる疑似粒子、⑤平均粒径が $0.1 \sim 0.8 \mu\text{m}$ の耐熱性粉末樹脂粉末と平均粒径が $0.8 \mu\text{m}$ を越え、 $2 \mu\text{m}$ 未満の耐熱性樹脂粉末との混合物、⑥平均粒径が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の耐熱性粉末樹脂粉末を用いることが望ましい。これらは、より複雑なアンカーを形成できるからである。

【0048】

粗化面の深さは、 $R_{\text{max}} = 0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ がよい。密着性を確保するためである。特にセミアディティブ法では、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ がよい。密着性を確保しつつ、無電解めっき膜を除去できるからである。

【0049】

前記酸あるいは酸化剤に難溶性の耐熱性樹脂としては、「熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂からなる樹脂複合体」又は「感光性樹脂および熱可塑性樹脂からなる樹脂複合体」からなることが望ましい。前者については耐熱性が高く、後者についてはバイアホール用の開口をフォトリソグラフィーにより形成できるからである。

【0050】

前記熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂などを使用できる。また、感光化する場合は、メタクリル酸やアクリル酸などと熱硬化基をアクリル化反応させる。特にエポキシ樹脂のアクリレートが最適である。

【0051】

エポキシ樹脂としては、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、などのノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン変成した脂環式エポキシ樹脂などを使用することができる。

【0052】

熱可塑性樹脂としては、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリスルホン(PSF)、ポリフェニレンスルホン(PPS)、ポリフェニレンサルファイド(P PES)、ポリフェニルエーテル(PPE)、ポリエーテルイミド(PI)、フッ素樹脂などを使用できる。

【0053】

熱硬化性樹脂（感光性樹脂）と熱可塑性樹脂の混合割合は、熱硬化性樹脂（感光性樹脂）／熱可塑性樹脂＝95／5～50／50がよい。耐熱性を損なうことなく、高い靱性値を確保できるからである。

【0054】

前記耐熱性樹脂粒子の混合重量比は、耐熱性樹脂マトリックスの固形分に対して5～50重量％、望ましくは10～40重量％がよい。

耐熱性樹脂粒子は、アミノ樹脂（メラミン樹脂、尿素樹脂、グアナミン樹脂）、エポキシ樹脂などがよい。

【0055】

さらに、この層間樹脂絶縁層上（樹脂付き銅箔の場合は銅箔上にも）に開口表面も含めて無電解めっき層を形成し、この上にレジストを配設した後に、電気めっきを施し、導体配線およびバイアホールを設ける。

前記無電解めっき層をカソードとし、めっき被着金属をアノードとし、前記アノードとカソード間の電圧を一定にしつつ、断続的に電気めっきを行う。

ついで、レジストを剥離したのちにエッチングして無電解めっき層を除去する。

【0056】

本発明の電気めっき方法により得られた回路板、プリント配線板は、その導体配線、導体回路が銅被膜である場合、その特性は以下の条件（a）（b）を満たすことが必要である。

【0057】

（a）その結晶性が、銅の（331）面のX線回折による半値幅が、0.3 deg.未満であり、

（b）前記基体表面全体にわたって測定した前記銅被膜（電気めっき層）のめっき厚さのばらつき（（最大厚さ－最小厚さ）／厚さの平均）が0.4以下。

【0058】

銅の（331）面のX線回折による半値幅が、0.3 deg. 以上の場合は、残留応力が大きくなり、微細パターンの場合は、剥離する可能性があり、また、ば

らつき（（最大厚さ－最小厚さ）／厚さの平均）が 0.4 を越えると、インピーダンス整合が困難になるからである。

【0059】

なお、銅の（331）面を選択した理由は、X線回折の結果で、結晶性の変化が最も顕著に現れる面だからである。

【0060】

本発明では、前記回路板は、プリント配線板、ICチップ、LSIなどの半導体素子などが挙げられる。

【0061】

【発明の実施の形態】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

図1(a)～(g)は、この発明に従うプリント配線板に導体配線を形成する工程、図2(a)～(e)は、この発明に従う多層化したプリント配線板を製造する工程の一例をそれぞれ示したものであり、図中1は基材、2は無電解Cuめっき層、3はめっきレジスト、4は電気Cuめっき層、5は導体配線（導体回路）、6a及び6bは導体層、7はバイアホール形成用開口、8は無電解Cuめっき層、9は電気めっき層、10はバイアホール、13は無電解めっき用接着剤層である。

【0062】

図1(a)～(g)に示す工程は、ガラス布エポキシ樹脂やBT材等の絶縁基板1上（図1(a)）に、厚さ40 μ mの無電解めっき用接着剤層13を設ける。

【0063】

具体的には、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製：分子量2500）の25重量％アクリル化物を35重量部、感光性モノマー（東亜合成製：商品名アロニックスM315）3.15重量部、消泡剤（サンノブコ製S-65）0.5重量部、N-メチルピロリドン（NMP）3.6重量部、ポリエーテルスルホン（PES）12重量部、エポキシ樹脂粒子（三洋化成製：商品名ポリマーボール）の平均粒径1.0 μ mのものを7.2重量部、平均粒径0.5 μ mのものを3.09重量部を混合した後、更にNMP 30重量部を添加し、ビーズミルで攪拌混合し、さらに、イミダゾール硬化剤（四国化成製：商品名2E4MZ-CN）2重量部、光開始剤（チバガイギー製：イルガキ

ユア I-907) 2 重量部、光増感剤 (日本化薬製: DETX-S) 0.2 重量部、NMP 1.5 重量部を攪拌混合し無電解めっき用接着剤組成物を得る。

【0064】

この無電解めっき用接着剤13をロールコータを用いて塗布し、水平状態で20分間放置してから、60℃で30分乾燥し、厚さ35 μ mの接着剤層13を形成する。

得られた配線基板の両面を超高圧水銀灯により 500mJ/cm² で露光し、150℃で5時間加熱する。

【0065】

さらに、クロム酸に19分間浸漬し、接着剤層の表面に存在するエポキシ樹脂粒子を溶解除去する。この処理によって、粗化面を、接着剤層13の表面に形成する。(図1(b))

【0066】

約1 μ m程度の薄付けの無電解Cuめっき層2を形成し(同図(c))、この上に感光性ドライフィルムを貼付して、露光、現像処理により、レジスト3を配設する(同図(d))。

【0067】

無電解Cuめっき液;

EDTA	:	150	g/L
硫酸銅	:	20	g/L
HCHO	:	30	mL/L
NaOH	:	40	g/L
α 、 α' -ピピリジル	:	80	mg/L
PEG	:	0.1	g/L

無電解めっき条件;

70℃の液温で30分

【0068】

厚付けの電気Cuめっき層4を形成し(同図(e))、レジスト3を、水酸化ナトリウム水溶液で剥離した(同図(f))後に、硫酸-過酸化水素水溶液等でエッチングを施し、薄付けの無電解Cuめっき層2を除去すること(同図(g))によって、導体

回路5を形成する工程である。

【0069】

また、図2(a)～(e)に示す工程は、2層以上(図では2層)の導体層6a,6b間を電氣的に接続するため、各導体層6aの一部にエッチングにて開口を設け、さらにこの開口部であって6aと6b間にレーザ等を用いてバイアホール形成用開口7を形成し(図2(b))、この開口7内に、薄付けの無電解めっき層8を形成し(同図(c))、その後、厚付けの電気めっき層9を形成すること(同図(d))によって、バイアホール10を形成する工程である。

【0070】

図2(a)では、金属層である銅箔6aおよび絶縁樹脂11からなる樹脂付き銅箔12を導体配線6bが形成された基板上に熱圧する工程である。

図2(b)において、バイアホール用の開口をエッチングにより設ける。エッチングは、硫酸-過酸化水素水溶液により行う。さらに炭酸ガスレーザなどで絶縁樹脂11を除去する(図2(c))。

【0071】

ついで、前述した条件により無電解Cuめっきを施してバイアホール用開口内に無電解Cuめっき膜8を被着させる。

さらに、めっきレジスト3を設けて電気めっきを行い、バイアホール10および電気めっき層9を形成する。

【0072】

この発明のプリント配線板の製造方法の主な特徴は、電気めっきを、定電圧パルスめっき法によって形成することにある。

【0073】

図3(a),(b)に、この発明の定電圧パルスめっき法の典型的な電圧及び電流の波形を示す。尚、参考のため、図8(a),(b)にはPCめっき法の電圧及び電流の波形を、また、図9(a),(b)にはPRめっき法の電圧及び電流の波形を示す。

【0074】

これらの波形は、IWATSU製 SS-570S シンクロスコープにて波形観察した。なお、電流プローブとしてソニーテクノクス製 A6303カレントプローブ、電流プ

ローブ用アンプとしてソニーテクトニクス製 AM503B、電源としてソニーテクトニクス製 TM502AWO 使用する。

【0075】

図 3(a),(b)、図 8(a),(b) 及び図 9(a),(b) に示される電圧及び電流の波形の比較から、PRめっき法及びPCめっき法は、それぞれ逆電解によるアノード溶解の有無に差はあるものの、いずれも電流波形はほぼ矩形状の波形であるのに対して、この発明が新規に開発した定電圧パルスめっき法は、その電流波形が、電圧印加時にはカソード側に瞬間的なスパイク電流が流れるとともに、電圧印解除時には反対にアノード側に瞬間的なスパイク電流が流れる波形であることがわかる。

【0076】

なお、電源装置としては、直流電源（三社電機製 DC AUTOシリーズ）を使用し、電圧の印加、中断の制御は、デジタルタイマーでリレーのオン、オフを行うことにより実施する。

【0077】

硫酸 180 g/l、硫酸銅 80 g/l からなる硫酸Cuめっき浴を用い、表 1 に示すめっき条件で、直流めっき法、PCめっき法、PRめっき法及び定電圧パルス電気めっき法の 4 種類の電気めっき法を用いて、255 mm×340 mm のサイズの基板に実質的に同一となる付着量の電気Cuめっき層を形成してプリント配線板とし、このとき基板の中央部と端縁部とで電気Cuめっき層の膜厚を測定し、中央部と端縁部の位置でそれぞれ測定した電気Cuめっき層の膜厚のばらつき（最大厚さ-最小厚さ）/厚さの平均）を算出し、この値から均一電着性を評価した。この評価結果を図 4 に示す。尚、均一電着性は、その値が小さいほど優れている。

【0078】

【表1】

	め っ き 条 件			
	パ ル ス 条 件		電 流 密 度 (A/dm ²)	めっき時間 (sec.)
	オ ン 条 件	オ フ 条 件 (リバース)		
直流めっき法	- 1.8 A	—	-1.2	52
PCめっき法	- 6.0 A(1 msec.)	0 A(4 msec.)	6.0(オン時)	52
PRめっき法	- 1.2 A(50 msec.)	+ 3.6 A(2 msec.)	1.2(オン時)	57
定電圧パルスめっき法	-0.5 V(1 msec.)	0 V(4 msec.)	—	52

使用電源: 直流めっき法 三社 DCAUTO 1520
 PCめっき法 菊水電子工業 バイポーラPHX20-20
 PRめっき法 菊水電子工業 バイポーラPHX20 20
 定電圧パルスめっき法 三社 DCAUTO 1520を直流電源として使用
 OMRON ソリッドステートリレー(G3WA-D210R)
 を出力側に接続し、これをOMRON デジタル
 タイマー(H5CL)でON OFFさせた。

【0079】

図4の結果から、上記4種類の電気めっき法の中で、定電圧パルスめっき法が最も均一電着性に優れているのが分かる。

【0080】

次に、定電圧パルスめっき法を用いて、上記ステンレス基板上に形成した電気Cuめっき層について、アニールを行うことなくX線回折法によって回折パターンを測定した結果を図5に示す。半値幅は、0.25deg.であった。

【0081】

尚、参考のため、直流めっき法、PCめっき法及びPRめっき法により形成した電気Cuめっき層についても同様な方法で回折パターンを測定した結果をそれぞれ表2に示す。それぞれ、0.45deg.、0.40deg.、0.30deg.であった。

【0082】

【表2】

めっき法	半値幅(degrec)
直流めっき法	0.45
PCめっき法	0.40
PRめっき法	0.30
定電圧パルスめっき法	0.25

【0083】

表2の比較から、上記4種類の電気めっき法の中で、定電圧パルスめっき法が最も半値幅が狭く、結晶性に優れていることが分かる。

【0084】

以上のことから、この発明の製造方法では、電気めっき層を定電圧パルスめっき法で形成することを必須の発明特定事項とすることにより、結晶性及び均一電着性に優れた電気めっき層からなる導体回路を形成することができる。

【0085】

尚、被めっき面のサイズ、定電圧パルスめっきの浴組成及びめっき条件としては、特に限定はしないが、好適範囲の一例として以下に示しておく。

【0086】

・めっき面のサイズ：縦寸法255～510mm×横寸法255～510mm

・めっき浴組成

硫酸Cu: 50～80 g/l、硫酸: 180～240 g/l、塩素イオン: 40～50 ppm、pH<1、浴温: 室温、アノード/カソード間隔: 10～20 cm

・めっき条件

アノード: 無酸素銅、印加電圧: 0.01～10V、印加時間: 10秒以下、望ましくは $0.5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ 秒、中断時間: 10^{-12} 秒以上、望ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-3}$ 秒、印加時間/中断時間=0.01～100。

【0087】

また、この発明の製造方法では、電気めっき層が結晶性に優れ、めっき皮膜中に存在する残留応力も小さいため、このままの状態で使用しても、信頼性の高い

配線や接続が得られることから、応力低減のために行うアニーリング処理工程を省略することも可能である。

【0088】

次に、CMOS ICチップの製造に応用した実施形態を記載する。

MOSウエハの周知の技術、例えば、株式会社オーム社発行（昭和62年6月20日）の「LSIプロセス工学」第22～23頁にかけて記載されているような方法にて、ICウエハを製造する（図10（a））。

【0089】

全面にCuスパッタを施し、厚さ $0.6\mu\text{m}$ のCu層14を形成する（図10（b））。Cuスパッタは真空スパッタ装置（徳田製作所製：CFS-8EP）により行うことができる。

【0090】

次にスピコートにてCu層14の上にネガ型フォトリソ（東京応化工業株式会社製：OMR83）を塗布した後、その乾燥を行う。この後、プリベーク、露光、現像及びポストベークすることにより、めっきレジスト15（厚さ $4\mu\text{m}$ $L/S=20/20\mu\text{m}$ ）を形成する。つぎに10%硫酸水溶液に浸漬して表面を活性化させ、前述した条件で定電圧パルス銅めっきを行う（図10（c））。

めっきレジスト15を水酸化ナトリウム水溶液で除去し、露出した銅めっき膜16を硫酸-過酸化水素水溶液で溶解除去し、CMOS ICを得る（図10（d））。

【0091】

本発明によって得られるプリント配線板やICの銅被膜の特性は、

- (a) その結晶性が、銅の（331）面のX線回折による半値幅が、 0.3deg 未満であり、
- (b) 前記基体表面全体にわたって測定した前記めっき層のめっき厚さのばらつき（（最大厚さ-最小厚さ）/厚さの平均）が 0.4 以下である。

【0092】

また、（c）伸び率が7%以上である。伸び率が7%未満では冷熱衝撃時においてクラックが発生しやすいからである。

【0093】

本発明においては、銅の純度が99.8wt%以上と極めて高く、銅の持っている本来の展性を示すため、伸び率に優れるのである。

【0094】

尚、上述したところは、この発明の実施形態の一例を示したにすぎず、請求の範囲において種々の変更を加えることができる。

【0095】

【発明の効果】

以上説明したように、定電圧パルスめっきによれば、基体上に結晶性、均一電着性に優れた電気めっき層からなる導体回路およびバイアホールを設けることができ、アニーリング処理工程を省略しても高密度配線や信頼性の高い導体層間接続を実現できる。

【0096】

また、この発明で行う定電圧パルスめっき法は、安価な電源装置、例えば直流電源を用い、電圧の印加及び中断を切替スイッチのオン・オフで繰り返し行う方法で簡単に行うことが可能であり、この方法で行えば、PRめっき法のように、高価な電源装置を使用することなく、結晶性及び均一電着性に優れた電気めっき層を基材表面やバイアホール形成用開口内に形成することができ、これは工業的に非常に有利である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

この発明に従うプリント配線板の製造方法を構成する工程のうち、導体回路を形成する工程を説明するための図である。

【図2】

この発明に従うプリント配線板の製造方法を構成する工程のうち、多層プリント配線板を製造する工程を説明するための図である。

【図3】

定電圧パルスめっき法における電流及び電圧の波形の一例を示した図である。

【図4】

PCめっき法、PRめっき法及び定電圧パルスめっき法の4種類の電気めっき法で電気Cuめっき層を形成したときの均一電着性を評価した結果を示した図である。

【図5】

定電圧パルスめっき法により形成した電気Cuめっき層について、X線回折パターンを測定した結果を示す図である。

【図6】

従来の直流電解法によって絶縁基板上に電気Cuめっき層を形成した場合を説明するための概略図である。

【図7】

図6の方法により製造したプリント配線板を積層したときの問題点を説明するための概略図である。

【図8】

PCめっき法における電流及び電圧の波形の一例を示した図である。

【図9】

PRめっき法における電流及び電圧の波形の一例を示した図である。

【図10】

CMOS ICの製造工程を示す図である。

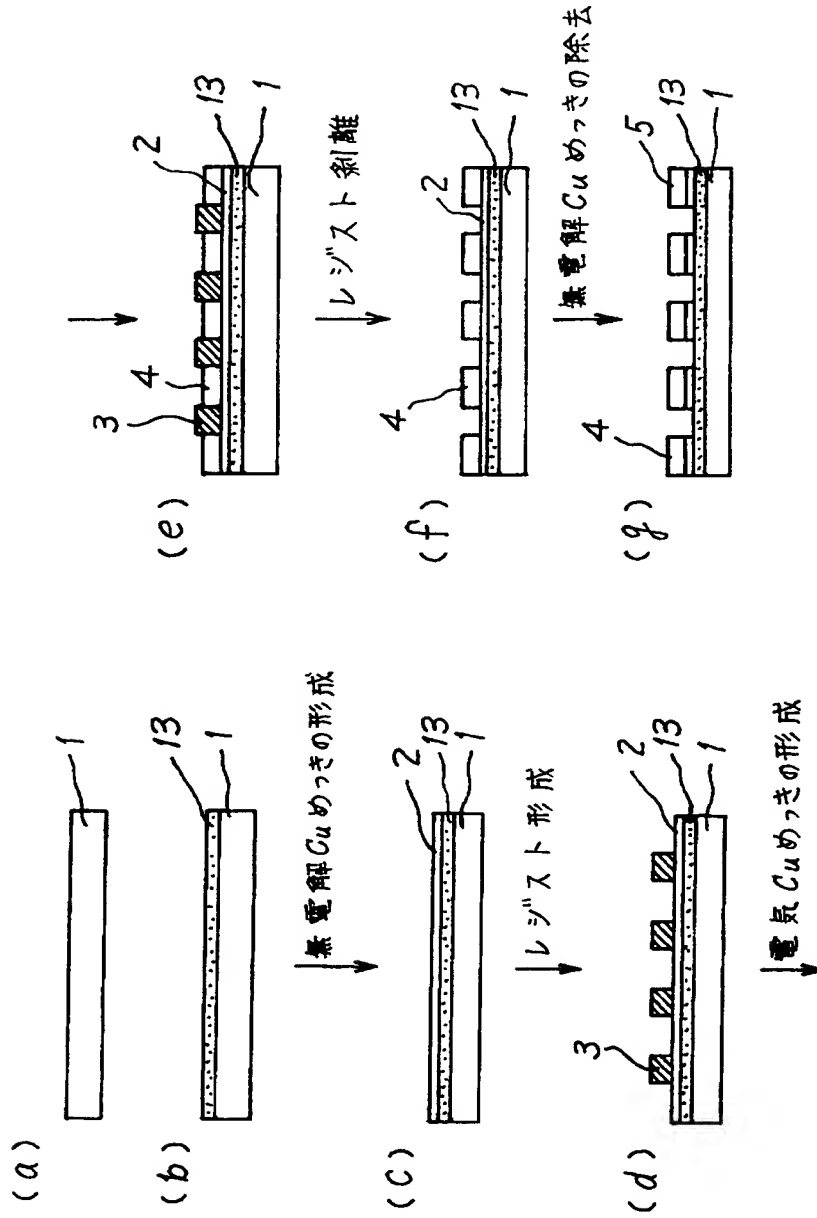
【符号の説明】

- 1 絶縁基板
- 2 無電解Cuめっき層
- 3 レジスト
- 4 電気Cuめっき層
- 5 導体回路
- 6a, 6b 導体層
- 7 バイアホール形成用開口
- 8 無電解Cuめっき層
- 9 電気めっき層
- 10 バイアホール

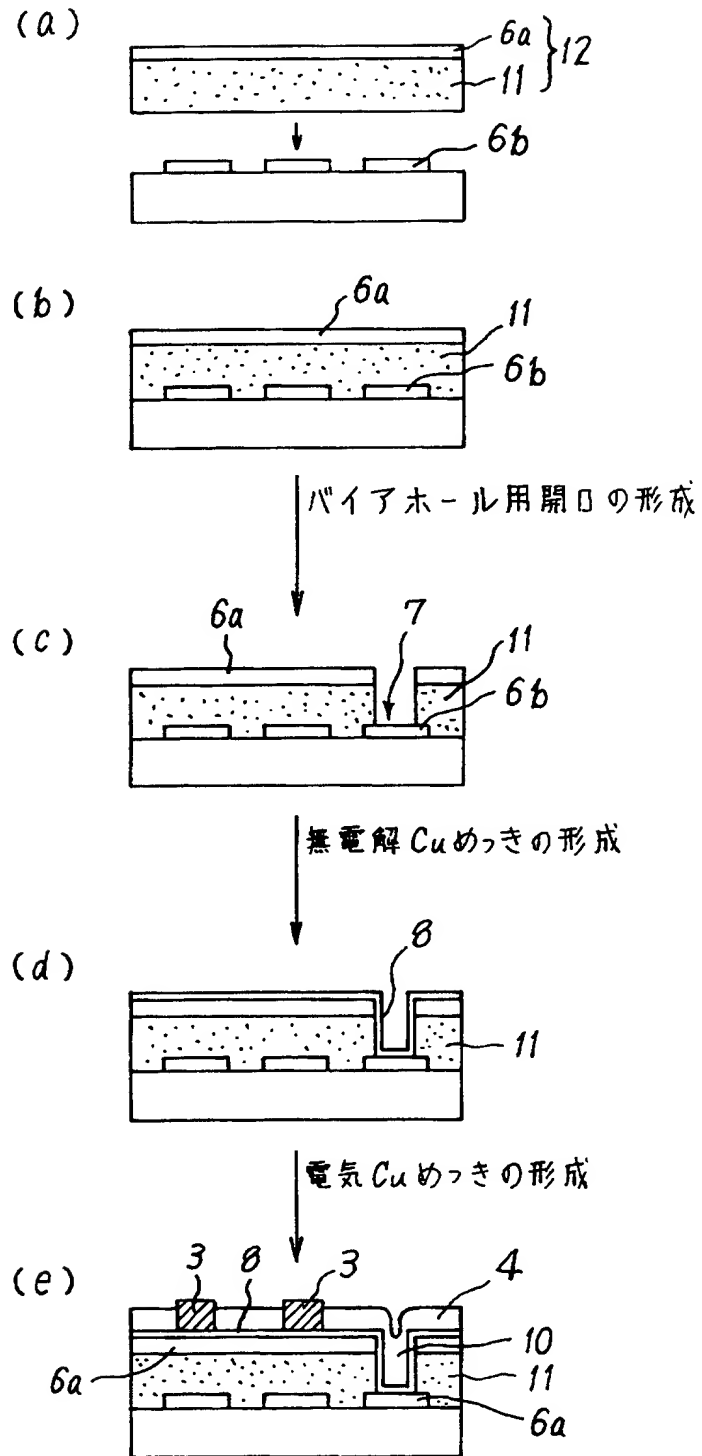
- 11 絶縁樹脂層
- 12 樹脂付き銅箔
- 13 無電解めっき用接着剤層
- 14 Cu層
- 15 めっきレジスト
- 16 銅めっき膜

【書類名】 図面

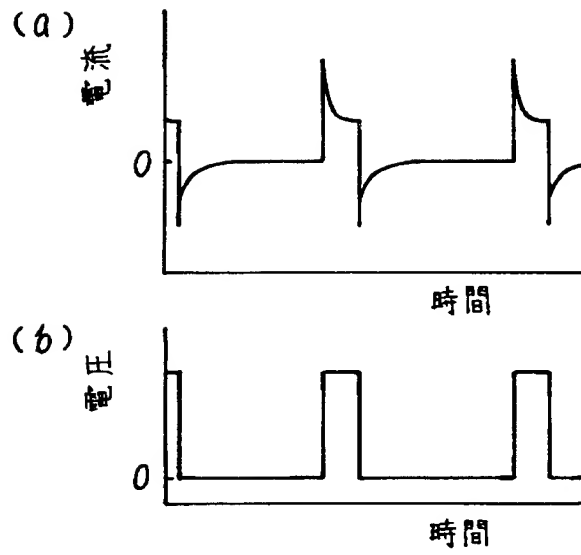
【図1】



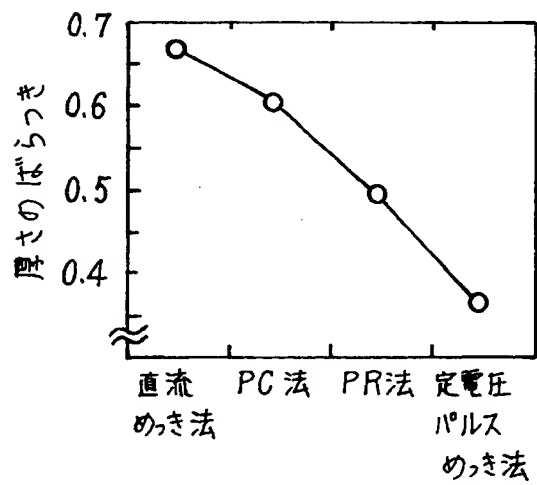
【図2】



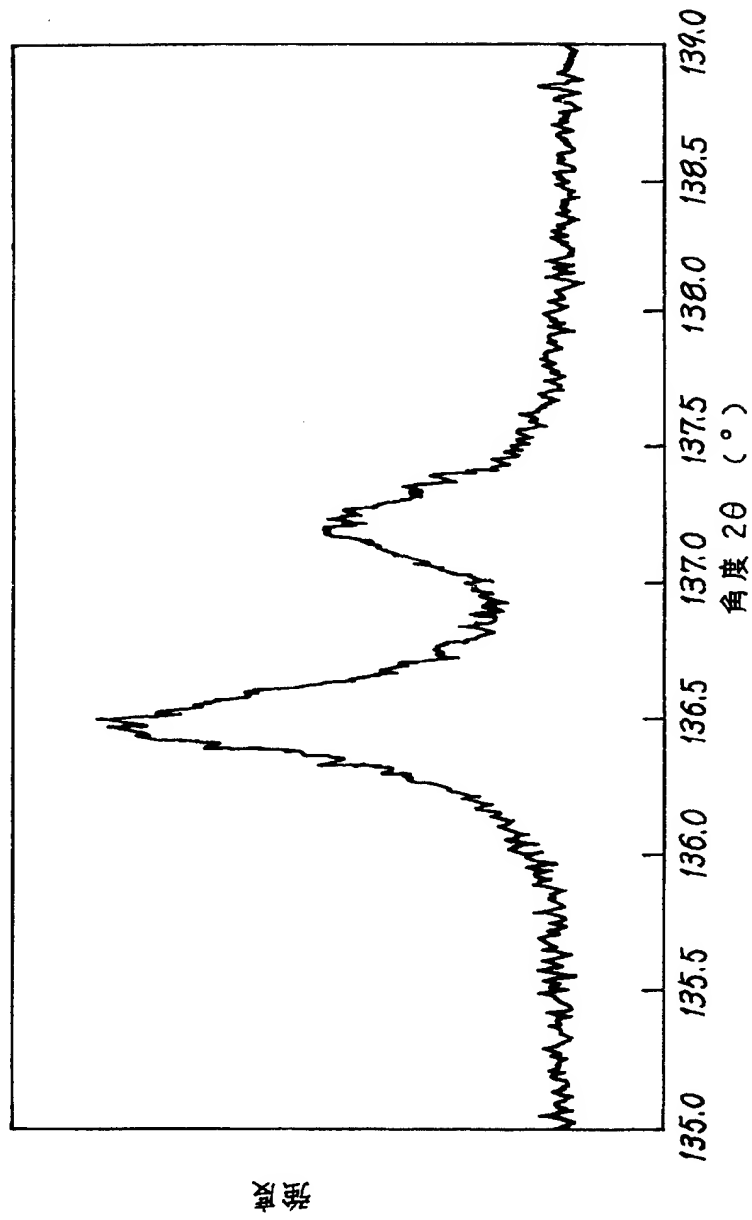
【図3】



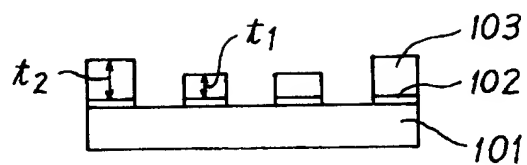
【図4】



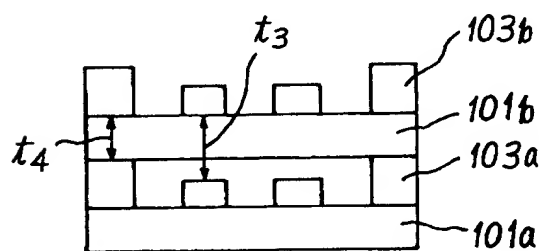
【図 5】



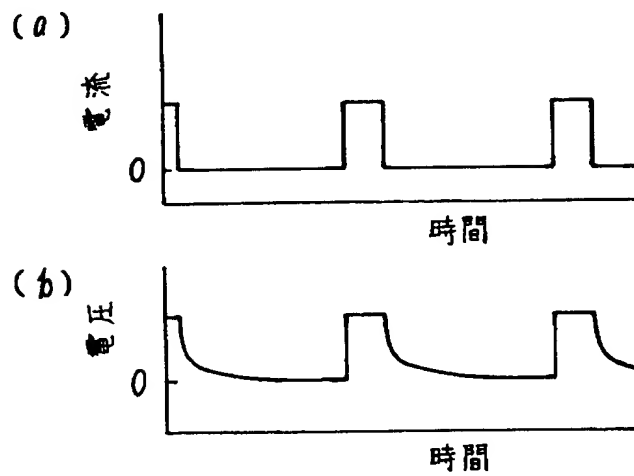
【図6】



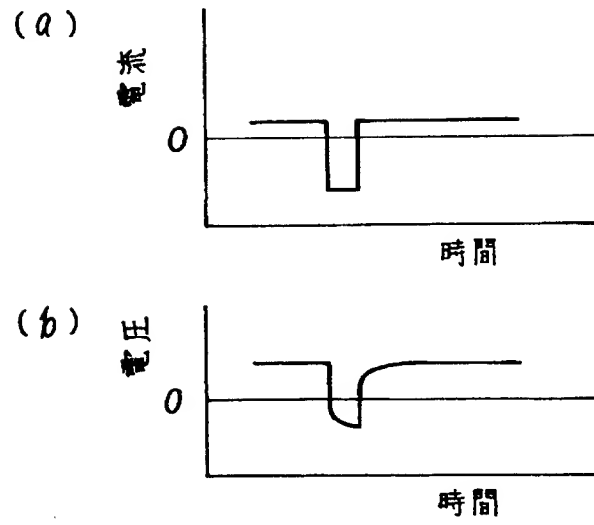
【図7】



【図8】

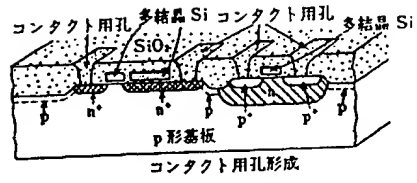


【図9】

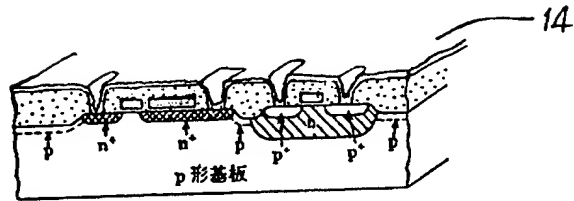


【図 10】

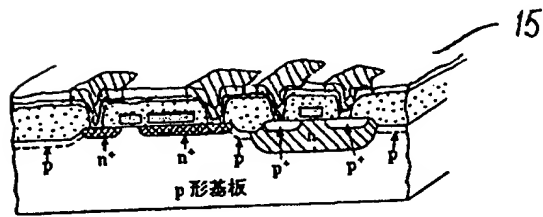
(a)



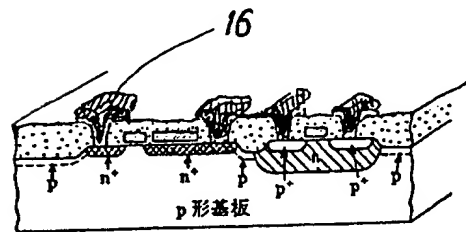
(b)



(c)



(d)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 定電圧パルスめっき法によって、設備のコストを低く抑制し、被めっき面に、結晶性及び均一電着性に優れた電気めっき膜を設けることにある。

【解決手段】 導電性を有する被めっき面に対して、電気めっきを施すにあたり、前記被めっき面をカソードとし、めっき被着金属をアノードとし、前記アノードとカソード間の電圧を一定にしつつ、断続的に電気めっきを行うことを特徴とする電気めっき方法。

【選択図】 図1

【書類名】 職権訂正データ
 【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000000158
 【住所又は居所】 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地
 【氏名又は名称】 イビデン株式会社

【代理人】

申請人
 【識別番号】 100059258
 【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関3-2-4 霞山ビル7階
 【氏名又は名称】 杉村 暁秀

【選任した代理人】

【識別番号】 100072051
 【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関3-2-4 霞山ビル7階
 【氏名又は名称】 杉村 興作

【選任した代理人】

【識別番号】 100098383
 【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関3丁目2番4号 霞山ビルディング7階 杉村萬國特許事務所内
 【氏名又は名称】 杉村 純子

【選任した代理人】

【識別番号】 100101096
 【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関3丁目2番4号 杉村萬國特許事務所内
 【氏名又は名称】 徳永 博

【選任した代理人】

【識別番号】 100100125
 【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関3丁目2番4号 杉村萬國特許事務所内
 【氏名又は名称】 高見 和明

【選任した代理人】

【識別番号】 100073313
 【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関3-2-4 杉村特許事務所内
 【氏名又は名称】 梅本 政夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100097504

【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関3丁目2番4号 霞山ビルディング7階 杉村萬國特許事務所内
【氏名又は名称】	青木 純雄
【選任した代理人】	
【識別番号】	100102886
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関3丁目2番4号 霞山ビルディング7階 杉村萬國特許事務所内
【氏名又は名称】	中谷 光夫
【選任した代理人】	
【識別番号】	100107227
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関3丁目2番4号 霞山ビルディング7階 杉村萬國特許事務所内
【氏名又は名称】	藤谷 史朗

特平10-259854

出願人履歴情報

識別番号 [000000158]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	岐阜県大垣市神田町2丁目1番地
氏 名	イビデン株式会社